

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-346799

(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-151010

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 24.05.2002

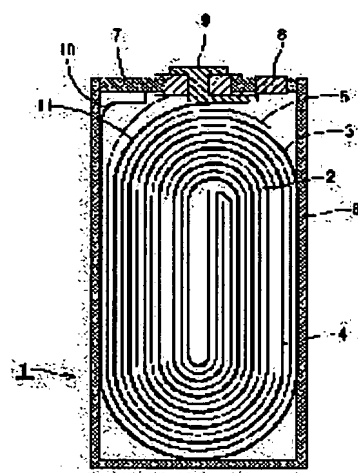
(72)Inventor : KITANO SHINYA

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery that has an excellent over discharge performance and shows continuous changes in voltage at charge and discharge.

SOLUTION: This is a non-aqueous electrolyte secondary battery that is made of a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode active material contains LiCoO_2 , LiMnO_2 , and a compound that is expressed by a general formula $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (provided that, $0 \leq x \leq 0.13$, M is at least one kind of metal selected from Mg, Co, Ni, Mn, and Zn). Thereby, the non-aqueous electrolyte secondary battery can prevent elution into the electrolyte and precipitation on the positive electrode of Cu used as a negative electrode current collector at over discharge, and, therefore, is superior in over discharge characteristics. And it has discharge characteristics that the voltage of the battery changes continuously from approximately 4 V to approximately 2.5 V.



1... 正極集電体
2... 負極
3... 正極活性物質層
4... 正極集電体
5... 正極活性物質層
6... 正極集電体
7... 正極活性物質層
8... 正極集電体
9... 正極活性物質層
10... 正極集電体
11... 正極端子
12... 負極端子
13... 非水電解質

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-346799

(P2003-346799A)

(43) 公開日 平成15年12月5日(2003.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-151010(P2002-151010)

(22) 出願日 平成14年5月24日(2002.5.24)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 北野 真也

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(74) 代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外1名)

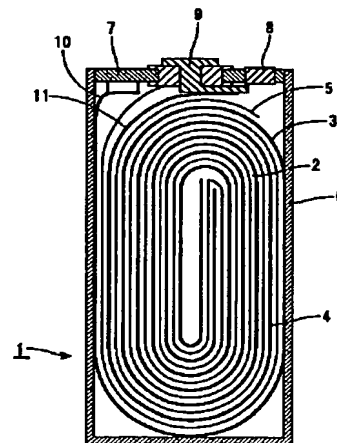
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、優れた過放電性能を有し、充放電時に連続的な電圧変化を示す非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池において、前記正極活物質が、 LiCoO_2 と、 LiMnO_2 と、一般式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (但し、 $0 \leq x \leq 0.13$ 、MはMg、Co、Ni、Mn、Znから選ばれる少なくとも一種の金属) で表される化合物とを含有することを特徴とする。これにより、当該非水電解質二次電池は、過放電時において、負極集電体として用いられるCuの電解液への溶出及び正極への析出を防止することができるため、過放電特性に優れる。また、約4Vから約2.5Vまで、連続的に電池電圧が変化する放電特性を備える。



- 1-非水電解質二次電池
2-電解質
3-正極
4-負極
5-正極集電体
6-負極集電体
7-正極活物質
8-負極活物質
9-正極集電体
10-負極集電体
11-電極リード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含む正極と、炭素材料を含む負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池において、前記正極活物質が、 LiCoO_2 と、 LiMnO_2 と、一般式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.13$ 、MはMg、Co、Ni、Mn、Znから選ばれる少なくとも一種の金属）で表される化合物とを含有し、前記正極活物質に対して、前記 LiCoO_2 の割合が50重量%以上80重量%以下であり、前記 LiMnO_2 の割合が10重量%以上30重量%以下であり、前記 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の割合が10重量%以上30重量%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオンと可逆的に電気化学的応答をすることのできる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる負極活物質を含む負極と、非水溶媒や高分子固体電解質などを含む非水電解質とからなるリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、高電圧、高エネルギー密度であることから、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラなど携帯用機器の電源として広く用いられている。

【0003】 前記正極活物質としては、高電圧、高エネルギー密度を有し、また、合成が容易であることから、リチウムコバルト複合酸化物が既に実用化されている。また、前記負極活物質としては、電極電位が卑であること、及び高エネルギー密度を有することから黒鉛などの炭素材料が用いられている。

【0004】 しかし、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質として使用した場合、負極集電体として使用される銅箔が過放電時に電解液中に溶出し、さらにはその一部が正極に析出する結果、充放電特性が劣化するという問題があった。この理由について、図4を用いて説明する。図4は、 LiCoO_2 を正極活物質として用い、グラファイトを負極活物質として用いた非水電解質二次電池における放電深度（D. O. D.、Depth of Discharge）と、電池電圧、正極単電位、及び負極単電位との関係を示す図である。ここで、放電深度（D. O. D.）は、完全放電状態を100、完全充電状態を0とした時の放電状態を示す数値（%）とする。また、正極電位及び負極電位はそれぞれ Li/Li^+ に対する正極及び負極の電位を表し、電池電圧は前記正極電位と前記負極電位との差から算出される。尚、本発明において過放電とは放電終止電圧以下での放電状態をいうものとし、本発明では電池電圧が2.0V以下の領域での放電状態をいう。

【0005】 リチウムコバルト複合酸化物は Li/Li^+ に対して3.5V以上という高い電位を有しているため、放電が進むに従い正極電位は緩やかに卑な方向に変化する。一方負極電位は、過放電状態になって放電可能なリチウムが負極中に少なくなると急激に貴な方向に変化し、電池電圧が0Vになるまで、すなわち、正極電位と一致する電位まで上昇する。この結果、負極電位がCuの溶出し始める電位（3.45V vs. Li/Li^+ ）まで上昇してしまうため、負極集電体として使用される銅箔が電解液中に溶出してしまう。前記銅箔の溶出により集電体の機能が失われるため、負極の放電容量が不可逆的に減少するのである。さらに、正極電位が3.45Vまで卑になると、先に溶出したCuの一部は正極に析出し、正極表面がCuで覆われるため、正極の放電容量も不可逆的に減少することになる。

【0006】 現行の非水電解質二次電池には保護回路が備えられ、当該保護回路により電池電圧が管理されているため、上記のような過放電に伴う放電容量の低下が生じる可能性は低い。しかし近年、携帯機器の小型・軽量化に伴って電源用電池に対しても更なる小型・軽量化が望まれているところ、このような小型・軽量化の方策として、保護回路を備えない構造の非水電解質二次電池が検討されており、この場合、過放電性能の向上は重要な問題となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記の問題を解決するため、リチウムコバルト複合酸化物に層状岩塩型単斜晶構造の LiMnO_2 を添加する手法が考えられる。この理由を図5を用いて説明する。図5は、 LiCoO_2 と LiMnO_2 との混合物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池における、放電深度（D. O. D.）と、電池電圧、正極単電位、及び負極単電位との関係を示す図である。 Li/Li^+ に対する LiMnO_2 の単極電位は2.7Vなので、放電が進行すると正極電位は2.7V程度にまで低下する。したがって、電池が過放電状態になって、放電可能なリチウムイオンが負極中に少なくなり、負極電位が貴な電位に上昇しても、Cuが溶出し始める電位（3.45V）にまで上昇することはない。このため、過放電時におけるCuの電解液への溶出及び正極への析出を抑制できるので、電池の過放電性能を向上させることができる。

【0008】 しかし、リチウムコバルト複合酸化物と層状岩塩型単斜晶構造の LiMnO_2 との混合物を正極活物質として使用した場合、図5にあるように、当該電池は約3.7Vと約2.5Vとに平坦な領域を有する、不連続な放電曲線を示す。電子機器の電源用電池にとって、使用領域において電池電圧が不連続に変化することは、当該機器の動作を不安定にさせる虞があるので好ましくない。

【0009】 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもの

であって、その目的は、優れた過放電性能を有し、充放電時に連続的な電圧変化を示す非水電解質二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段、及び作用・効果】上記の目的を達成するための手段として、請求項1の発明は、正極活物質を含む正極と、炭素材料を含む負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池において、正極活物質が、 LiCoO_2 と、 LiMnO_2 と、一般式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.13$ 、MはMg、Co、Ni、Mn、Znから選ばれる少なくとも一種の金属）で表される化合物とを含有し、正極活物質に対して、 LiCoO_2 の割合が50重量%以上80重量%以下であり、 LiMnO_2 の割合が10重量%以上30重量%以下であり、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の割合が10重量%以上30重量%以下であることを特徴とする。

【0011】正極活物質が LiCoO_2 を含むことにより、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

【0012】正極活物質が LiMnO_2 を含むことにより、過放電時において、負極集電体であるCuの溶出を抑制することができるので、過放電特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0013】正極活物質が $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ を含むことにより、電圧が4Vから2.5Vまで連続的に変化する非水電解質二次電池を得ることができる。この理由を図3及び図6を用いて説明する。図3は、 LiCoO_2 と、 LiMnO_2 と、 LiFePO_4 との混合物を正極活物質として使用した非水電解質二次電池の放電曲線を示す図であり、図6は、 LiCoO_2 と、 LiFePO_4 との混合物を正極活物質として使用した非水電解質二次電池の放電曲線を示す図である。図6に示すように、 Li/Li^+ に対する LiFePO_4 の単極電位は3.4～3.5Vであり、これは LiCoO_2 と LiMnO_2 との中間に位置する。このため、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiFePO_4 を正極活物質として使用した非水電解質二次電池の放電曲線には、 LiCoO_2 に起因する約3.7Vの平坦部と、 LiMnO_2 に起因する約2.5Vの平坦部との間に、 LiFePO_4 に起因する3.3～3.4Vの平坦部が存在することになる。この結果、図3に示すように、放電曲線が4Vから2.5Vまで連続的に変化するなどかなものとなるのである。

【0014】前記 LiMnO_2 の混合割合は、正極活物質の総量に対して10重量%以上30重量%以下が好ましい。

【0015】 LiMnO_2 の混合割合が10重量%未満であると、過放電時にCuが電解液中に溶出してしまふ。これは、以下の理由によると考えられる。上述のよ

うに、負極集電体の銅箔溶出を防止するためには、過放電時に正極の単極電位がCuの溶出電位よりも卑でなければならない。そのためには、過放電の前後において、 LiMnO_2 が正極活物質として機能していなければならない。放電時、リチウム遷移金属複合酸化物は、負極から放出されたリチウムイオンがドーブされることにより正極活物質として機能する。このとき、 LiMnO_2 の放電電位は上述のように約2.7Vと、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 と比べて低いので、放電時にリチウムイオンがドーブされる順番は、三者の中で LiMnO_2 が最後となる。したがって、 LiMnO_2 が正極活物質として機能するためには、 LiCoO_2 と LiFePO_4 とにリチウムイオンがドーブされた後にもなお、リチウムイオンが負極活物質中に残存している必要がある。一方、リチウムイオン二次電池においては、初回充電時に負極活物質上における電解液とリチウムイオンとの反応により、電気的に不活性な被膜が形成され、リチウムイオンが消費されるとともに放電容量が不可逆的に減少する。この被膜形成により初回の充放電効率は90%～92%となる。したがって、不可逆的な容量損失分以上に LiMnO_2 を添加しておかないと、 LiMnO_2 にリチウムイオンがドーブされる前にリチウムイオンが尽きてしまうと考えられるのである。このような理由から、 LiMnO_2 の添加量は10重量%以上が好ましい。

【0016】 LiMnO_2 の混合割合が30重量%を超えると、放電電圧が低下するので好ましくない。

【0017】 LiCoO_2 の混合割合は、50重量%以上80重量%以下が好ましい。50重量%未満であると、放電容量が低下するので好ましくない。80重量%を超えると、過放電時に正極単極電位がCuの溶出電位まで低下しない結果、負極集電体のCuが溶出し、過放電特性が低下するので好ましくない。

【0018】 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の混合割合は、10重量%以上30重量%以下が好ましい。10重量%未満であると、放電時の電池電圧が不連続になるので好ましくない。30重量%を超えると、放電容量が低下するので好ましくない。

【0019】一般式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.13$ ）で表される化合物において、Mは、Mg、Co、Ni、Mn、Znからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。

【0021】図1は、本発明の一実施形態にかかる角形非水電解質二次電池1の概略断面図である。図1において、1は角形非水電解質二次電池、2は電極群、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6は電池ケース、7は電池蓋、8は安全弁、9は負極端子、10は正極リー

ド、11は負極リードである。

【0022】この角形非水電解質二次電池1は、アルミニウム箔からなる集電体に正極合剤を塗布してなる正極3と、銅箔からなる集電体に負極合剤を塗布してなる負極4と、非水電解液（図示せず）とを電池ケース6に収納してなるものである。

【0023】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋7がレーザー溶接によって取り付けられ、負極端子9は負極リード11を介して負極4と接続され、正極3は正極リード10を介して電池ケース6と電気的に接続されている。

【0024】本発明で用いられる LiCoO_2 は、コバルト化合物とリチウム化合物との混合物を $500^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成するなどの既知の方法により調製される。

【0025】コバルト化合物としては、例えば、水酸化コバルト、コバルト酸化物、炭酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト、オキシ水酸化コバルトなどを例示することができる。これらは単独で用いてもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

【0026】リチウム化合物としては、例えば、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、炭酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、シュウ酸リチウム、ビルビン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、酒石酸リチウムなどを例示することができる。これらは単独で用いてもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

【0027】本発明で用いられる LiMnO_2 は、以下のような種々の方法で製造することができる。一例としては、マンガン化合物とリチウム化合物とを、目的の化合物に合わせた比率で混合し、この混合物をペレットなどにして、窒素気流中などで、 $400\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼成する、固相反応を用いる製造方法がある。また、別の例としては、リチウムを含むアルカリ性水溶液中にマンガン化合物を加えて攪拌し、酸素を含む雰囲気下では 200°C 以下の温度で水を除去し、酸素を含まない雰囲気下では 200°C 以上の温度で水を除去するという製造方法がある。さらに、マンガン化合物とリチウム化合物とアルカリ金属水酸化物とを含む水溶液を、 $130\sim 300^\circ\text{C}$ の温度で0.5時間～14日間、好ましくは 200 から 250°C の温度で1～48時間、水熱処理するという製造方法がある。

【0028】マンガン化合物としては、酸化物（ Mn_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 など）、これら酸化物の水合物、酸化水酸化物などが挙げられる。マンガン化合物としては3価の化合物が好ましい。これらは単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】リチウム化合物としては、水溶性リチウム塩（水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、フッ化リチウム、臭化リチウムなど）の無水物または水合物を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0031】本発明で用いられる $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ は、リチウム化合物、鉄化合物、金属種Mを含む化合物、及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の混合物を、窒素雰囲気下、 300°C 以上 500°C 以下で焼成し、さらに、同じく窒素雰囲気下、 600°C 以上 850°C 以下で焼成することにより製造される。

【0032】鉄化合物としては、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ などが用いられる。これらは単独で用いてもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

【0033】リチウム化合物としては、例えば、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、炭酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、シュウ酸リチウム、ビルビン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、酒石酸リチウムなどを例示することができる。これらは単独で用いてもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

【0034】金属種Mを含む化合物としては、以下のものを例示することができる。 Mg 化合物としては、 MgO 等、 Co 化合物としては、 Co_3O_4 等、 Ni 化合物としては、 NiO 等、 Mn 化合物としては、 MnO_2 等、 Zn 化合物としては、 ZnO 等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

【0035】上記のようにして得られた正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を金属箔からなる正極集電体に塗布することにより正極を製造することができる。

【0036】導電剤の種類は特に制限されず、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電剤としては、 Cu や Ni などの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。

【0037】結着剤は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレンーブタ

ジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン- α -オレフィン（炭素数2~12）共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体などを用いることができる。

【0038】また、結着剤として特にリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン伝導性を有する高分子組成物を使用することもできる。そのようなイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテルの架橋高分子化合物、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物にリチウム塩またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。これらの材料は組み合わせ使用してもよい。

【0039】正極集電体には、例えば、Al、Ta、Nb、Ti、Hf、Zr、Zn、Bi、およびこれらの金属を含む合金などを例示することができる。これらの金属は、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する。そのため、正極集電体と電解液との接液部分において非水電解質が酸化分解するのを有効に防止することができる。その結果、非水系二次電池のサイクル特性を有効に高めることができる。上記の金属のうち、Al、Ti、Taおよびこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができる。特にAlおよびその合金は低密度であるために他の金属を用いた場合と比べて正極集電体の質量を小さくすることができる。そのため、電池のエネルギー密度を向上させることができるので、特に好ましい。

【0040】上記のようにして得られた正極合剤を正極集電体へ塗布する場合、公知の手段によって行うことができる。混合物がスラリー状である場合は、例えばドクターブレードなどを用いて集電体上に塗布することができる。また、混合物がペースト状である場合は、例えばローラーコーティングなどによって集電体上に塗布することができる。乾燥後、ホットロールプレスを施して、正極活物質層の厚み、密度を調節することができる。

【0041】負極活物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体などの炭素材料を用いることができる。

【0042】負極集電体の材質は、薄膜に加工しやすく

安価であることから銅箔を使用するのが好ましい。

【0043】負極の製造方法は特に制限されず、上記の正極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0044】上述のように、初回充電時には負極活物質上に電気的に不活性な被膜が形成されることに起因する容量減少（以下、不可逆容量という）が発生する。通常この不可逆容量は充電した電気量に対して8%~10%程度発生する。そのため、正極活物質の量は不可逆容量の損失分を見越して決定される。上記観点から、正極活物質の量は一般に、正極の放電可能な容量が、負極活物質の理論容量に比して、70%以上100%以下とされる。70%未満であると、電池反応において使用されない負極活物質が増加するため、エネルギー密度が低下する。100%を超えると、充電時に負極の炭素中にリチウムを吸蔵しきれなくなる結果、リチウムデンドライトとして析出する虞がある。ここで、正極の容量は所定充電電圧において充電した時に放電可能な容量とする。

【0045】非水電解液の非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、リン酸エチレンメチル、リン酸エチルエチレン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなどを使用することができる。これらの有機溶媒は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0046】非水電解液の溶質としては、LiCl、 O_4 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 等の無機リチウム塩や、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$ 、および $LiC(CF_3SO_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩等を挙げるることができる。これらの溶質は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0047】電解質としては、上記電解液以外にも固体状またはゲル状の電解質を用いることができる。このような電解質としては、無機固体電解質のほか、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはこれらの誘導体などが例示できる。

【0048】セパレータとしては、絶縁性のポリエチレン微多孔膜、ポリプロピレン微多孔膜、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布などに電解液を含浸したものが使用できる。また、高分子固体電解質または高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質なども使用できる。さらに、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質などを組み合わせ使用してもよい。そして、高分子

固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なっているもよい。

【0049】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではない。

【0050】＜実施例1＞ Li_2CO_3 と、 Co_3O_4 とをモル比で3:2となるように混合し、空気中にて900℃、20時間焼成して LiCoO_2 を調製した。

【0051】 MnOOH と LiOH とを、モル比で1:1となるように混合し、窒素雰囲気中、450℃で20時間焼成して、 LiMnO_2 を調製した。

【0052】 Li_2CO_3 と、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ とを、モル比で1:2:2となるように混合し、この混合物をめのう乳鉢ですりつぶし、加圧してペレットとし、これを窒素雰囲気下、350℃にて8時間焼成し、その後、同じく窒素雰囲気下、750℃にて24時間焼成することにより、 LiFePO_4 を調製した。

【0053】上記のようにして調製した、 LiCoO_2 70重量%と、 LiMnO_2 20重量%と、 LiFePO_4 10重量%とを混合して、正極活物質を調製した。

【0054】上記のようにして得られた正極活物質92重量部と、導電剤のアセチレンブラック3重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを、厚さが20μmのアルミ製の正極集電体の両面に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成形することにより正極4を作製した。

【0055】人造黒鉛90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ10μmの銅製の負極集電体の両面に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成形することにより負極3を作製した。

【0056】セパレータ5には、厚さ25μmの微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

【0057】非水電解質としては、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを容積比4:6で混合し、この溶液に LiPF_6 を1.0モル/リットル溶解したものを用いた。

【0058】上述の構成要素を用いて、幅30mm、高さ48mm、厚さ4.15mmの角形非水電解質二次電池1を作製した。

【0059】＜実施例2、3及び、比較例1ないし3＞ LiCoO_2 、 LiMnO_2 、及び LiFePO_4 の混合比を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして角形非水電解質二次電池を作製した。

【0060】＜実施例4＞ $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の合成において、 Li_2CO_3 と、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と、 MgO とをモル比で1:1.8:2:0.2となるよう混合した以外は実施例1と同様にして角形非水電解質二次電池を作製した。

【0061】＜実施例5ないし8＞ MgO に代えて、 Co_3O_4 (実施例5)、 NiO (実施例6)、 ZnO (実施例7)、 MnO_2 (実施例8)とした以外は実施例4と同様にして角形非水電解質二次電池を作製した。

【0062】

【表1】

電池	LiCoO_2 (重量%)	LiMnO_2 (重量%)	$\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (重量%)
実施例 1	70	20	10
実施例 2	60	20	20
実施例 3	50	20	30
実施例 4	70	20	10
実施例 5	70	20	10
実施例 6	70	20	10
実施例 7	70	20	10
実施例 8	70	20	10
比較例 1	100	0	0
比較例 2	70	30	0
比較例 3	70	0	30

【0063】表2に、 LiFePO_4 における、Feの組成比、金属種Mの種類、及び金属種Mの組成比についてまとめた。

【表2】

電池	金属種の組成比(原子比)					
	Fe	Mg	Co	Ni	Zn	Mn
実施例 1	1.00	0	0	0	0	0
実施例 2	1.00	0	0	0	0	0
実施例 3	1.00	0	0	0	0	0
実施例 4	0.90	0.10	0	0	0	0
実施例 5	0.90	0	0.10	0	0	0
実施例 6	0.90	0	0	0.10	0	0
実施例 7	0.90	0	0	0	0.10	0
実施例 8	0.90	0	0	0	0	0.10
比較例 1	1.00	0	0	0	0	0
比較例 2	1.00	0	0	0	0	0
比較例 3	1.00	0	0	0	0	0

【0065】<測定>

(過放電試験) 実施例1ないし8、及び比較例1ないし3の電池について、25℃において、1CmAの電流で4.2Vまで充電し、4.2Vの定電圧で3時間充電した後、1CmAの電流で2.0Vまで放電したときの放電容量(以下、初期放電容量と呼ぶ)を測定した。

【0066】上記の電池について、25℃において、1CmAの電流で4.2Vまで充電し、4.2Vの定電圧で3時間充電した後、1CmAの電流で電池電圧が0Vまで放電させた。実施例1、及び比較例1ないし3の放電曲線を図2に示す。その後、0Vの定電圧で2日間放

置し、過放電を行った。放置後、1CmAで4.2Vまで3時間定電流定電圧で再充電した後、1CmAで2.0Vまで定電流放電を行い、放電容量(以下、回復容量と呼ぶ)を測定した。この回復容量について、先の放電試験で測定した初期放電容量に対する回復容量の割合

(以下、容量回復率と呼ぶ)を求め、表3にまとめた。

また、試験後の電池を解体して正極を観察し、負極集電体のCuが正極上に析出しているかを観察し、これも表3にまとめた。

【0067】

【表3】

電池	容量回復率(%)	試験後の正極板表面におけるCu析出
実施例 1	97	なし
実施例 2	95	なし
実施例 3	97	なし
実施例 4	96	なし
実施例 5	94	なし
実施例 6	94	なし
実施例 7	95	なし
実施例 8	96	なし
比較例 1	32	ほぼ全面に析出
比較例 2	96	なし
比較例 3	74	一部に析出

【0068】<結果>

(放電曲線) 図2において、各実施例及び各比較例の放電曲線を比較することにより、正極活物質に用いられるリチウム化合物の種類により放電電圧がどのように変化するかを検討する。

【0069】比較例2にあるように、 LiCoO_2 と LiMnO_2 との2成分系では、放電電圧が約3.6Vと約2.5Vに平坦領域を有する不連続な放電曲線となった。これは、 Li/Li^+ に対して LiCoO_2 の電位が約3.7Vであり、 LiMnO_2 の電位が約2.7Vであるため、両者の電位差が約1.0Vであることに起因する。これに対して、実施例1ないし3にあるような、 LiCoO_2 と、 LiMnO_2 と、 LiFePO_4 との3成分系では、約3.6Vと、約3.3Vと、約2.5Vに平坦領域を有する、4Vから2.5Vまで連

続的な放電曲線を示した。これは、以下の理由によると考えられる。 Li/Li^+ に対する LiFePO_4 の電位は3.4~3.5Vと、 LiCoO_2 と LiMnO_2 との中間に位置する。このため、 LiCoO_2 に起因する約3.7Vの平坦部と、 LiMnO_2 に起因する約2.5Vの平坦部との間に、 LiFePO_4 に起因する約3.3Vの平坦部が存在することになる。この結果、放電曲線が連続的に変化しと考えられる。

【0070】(過放電試験) 表3において、正極活物質に用いられるリチウム化合物の種類により過放電性能がどのように変化するかを検討する。

【0071】実施例1ないし3の非水電解質二次電池は95%以上の容量回復率を示し、過放電性能が非常に優れていることが分かった。これは、以下の理由によると考えられる。 Li/Li^+ に対する LiMnO_2 の単極

電位は約2.7Vなので、負極活物質の炭素材料が完全に放電して電池電圧が0Vと過放電状態になっても、負極の単極電位は約2.7Vまでしかあがらない。この結果、負極の単極電位はCuの溶出電位(3.45V)以上に貴にならないので、集電体のCuは溶出し、正極にCuが析出することもない。このため、過放電後の容量低下を最小限に抑えることができるのである。

【0072】上記実施例1ないし3に対して、比較例1の容量回復率は約30%と、過放電性能に劣っていた。また、試験後の正極板表面にはCuが大量に析出していた。これは、以下の理由によると考えられる。Li/Li⁺に対するLiCoO₂の単極電位は約3.8Vなので、負極活物質の炭素材料が完全に放電して電池電圧が0Vになると、負極の単極電位がCuの溶解電位(3.45V)にまで上昇してしまう。この結果、負極からCuが溶出し、さらにその一部が正極上に析出したため容量回復率が低下したと考えられる。

【0073】比較例3の容量回復率は約70%であり、比較例1よりは過放電性能に優れるが、十分な値ではなかった。この理由は以下のように考えられる。確かに、Li/Li⁺に対する、放電中のLiFePO₄の単極電位は約3.3~3.4Vであり、Cuの溶解電位よりは卑である。しかし、OCVについては約3.4~3.5Vと、Cuの溶解電位とほぼ同じ電位となる。したがって、0Vの電池電圧で過放電試験を行うと、負極の単極電位がCuの溶解電位に達し、Cuの溶出が起こったものと考えられる。実際、試験後の正極板の一部にはCuの析出が観察され、Cuの溶解が起こっていることが確認された。

【0074】比較例2の容量回復率は約95%であり、実施例1ないし3と同等に優れた過放電性能を示した。しかし上述のように、放電電圧が約3.6Vと約2.5Vに2段の平坦部を持ち、不連続な電圧変化を示した。

【0075】そして、実施例4ないし8を比較することにより、LiFe_{1-x}M_xPO₄に対し、MとしてMg、Co、Ni、Mn、及びZnを添加した場合においても、容量回復率はMを添加しない場合と同程度であることが分かった。

【0076】(まとめ)以上より、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池において、前記正極活物質が、LiCoO₂と、LiMnO₂と、一般式LiFe_{1-x}M_xPO₄(但し、0≤x≤0.13、MはMg、Co、Ni、Mn、Znから選ばれる少なくとも一種の金属)で表される化合物とを含有し、前記正極活物質に対して、前記LiCoO₂の割合が50重量%以上80重量%以下であり、前記LiMnO₂の割合が10重量%以上30重量%以下であり、前記一般式LiFe_{1-x}M_xPO₄(但し、0≤x≤0.13、MはMg、Co、Ni、Mn、Znか

ら選ばれる少なくとも一種の金属)で表される化合物の割合が10重量%以上30重量%以下であることにより、優れた過放電性能を有し、充放電時に連続的な電圧変化を示す非水電解質二次電池を得ることができる。

【0077】<他の実施形態>本発明は上記記述及び図面によって説明した実施形態に限定されるものではなく、例えば次のような実施形態も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0078】上記した実施形態では、角形非水電解質二次電池1として説明したが、電池構造は特に限定されず、円筒形、袋状、リチウムポリマー電池等としてもよいことは勿論である。

【0079】

【発明の効果】本発明の非水電解質電池によれば、優れた過放電性能を有し、充放電時に連続的な電圧変化を示す非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態の角形非水電解質二次電池の縦断面図

【図2】 実施例1、及び比較例1ないし3の電池についての放電曲線を示す図

【図3】 LiCoO₂と、LiMnO₂と、LiFePO₄との混合物を正極活物質として使用した電池における、放電深度と電池電圧、正極単電位、及び負極単電位との関係を示す図

【図4】 LiCoO₂を正極活物質として用いた電池における、放電深度と電池電圧、正極単電位、及び負極単電位との関係を示す図

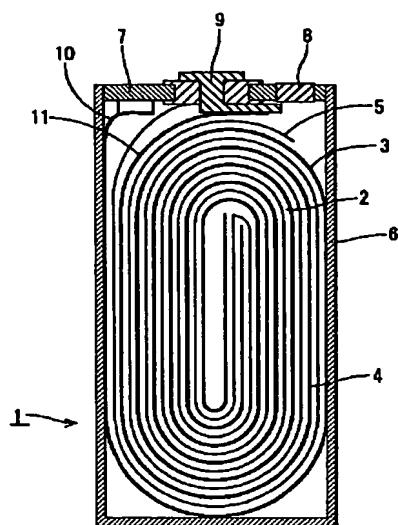
【図5】 LiCoO₂とLiMnO₂との混合物を正極活物質として用いた電池における、放電深度と、電池電圧、正極単電位、及び負極単電位との関係を示す図

【図6】 LiCoO₂と、LiFePO₄との混合物を正極活物質として使用した電池における、放電深度と、電池電圧、正極単電位、及び負極単電位との関係を示す図

【符号の説明】

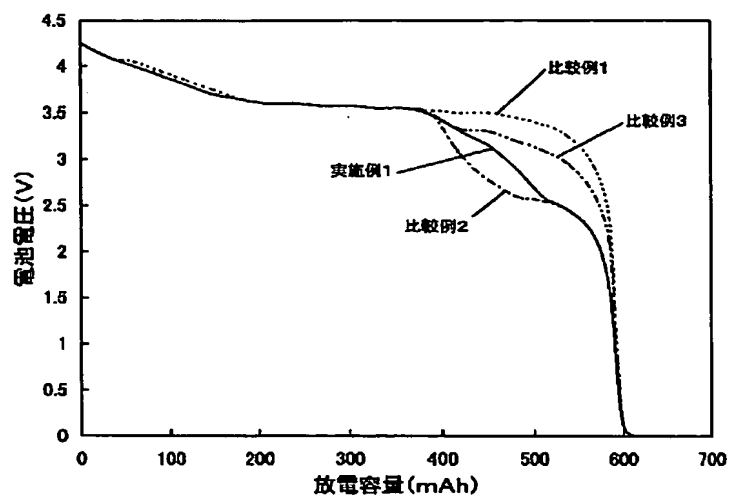
- 1…角形非水電解質二次電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…安全弁
- 9…負極端子
- 10…正極リード
- 11…負極リード

【図1】

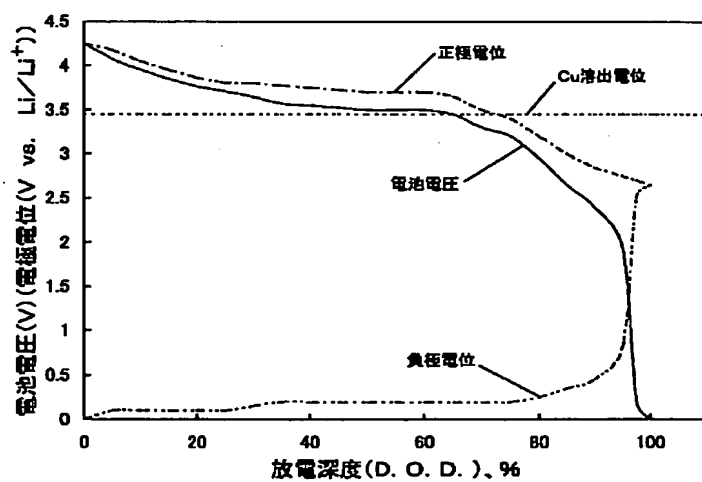


- 1…角形多層電解質二次電池
- 2…正極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…底金弁
- 9…負極端子
- 10…正極リード
- 11…負極リード

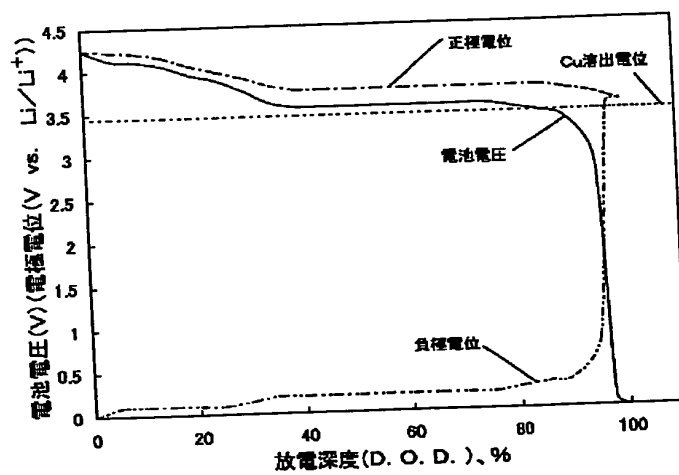
【図2】



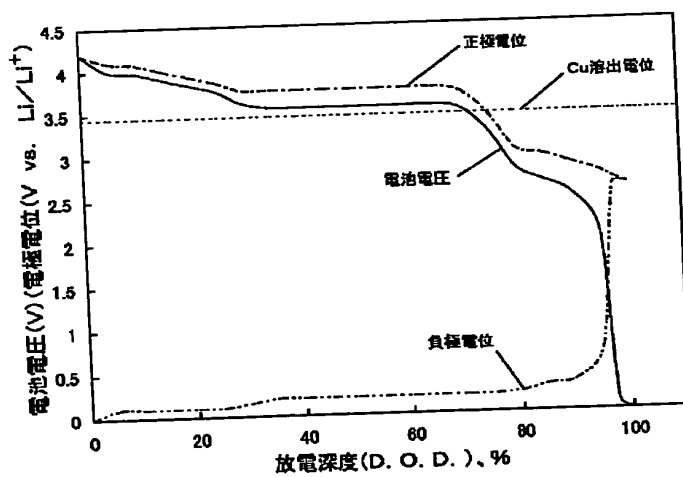
【図3】



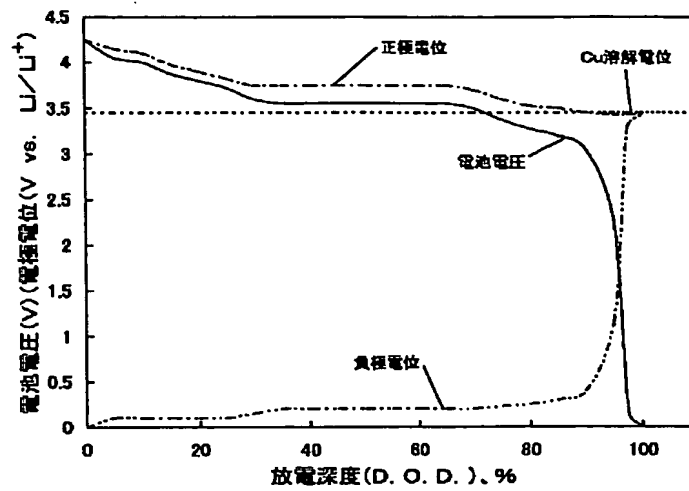
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AK18 AL06 AL07
 AM03 AM04 AM05 AM07 AM11
 AM16 BJ02 BJ14 CJ08 HJ01
 HJ02
 5H050 AA02 BA17 CA07 CA08 CA09
 CA29 CB07 CB08 GA10 HA01
 HA02

THIS PAGE LEFT BLANK